

# II. COMBINACIONES LINEALES, MULTIPLICADORES DE LAGRANGE Y TRANSFORMADAS DE LEGENDRE. UNA MIRADA A TRES PROCEDIMIENTOS PARA ESCRIBIR EL POTENCIAL DE GIBBS DE UNA MEZCLA REACTIVA

JUAN JOSÉ LUETICH

TERMODINÁMICO QUÍMICO

Área de Química Física

Academia de Ciencias Luventicus

*Dirección:* Pasaje Monroe 2766, (2000) Rosario, Argentina

*Teléfono:* +54-341-4487316

*Facsímil:* +54-341-4397196

*Correo electrónico:* jjluetich@luventicus.org

*Página personal:* www.luventicus.org/gente/jjluetich.html

**RESUMEN**

En este trabajo se presenta una comparación de tres métodos para deducir una propiedad de los potenciales de los elementos que permite exprear en distintas formas el potencial de Gibbs de los sistemas en equilibrio químico. Estos tres métodos son: (1) el procedimiento algebraico ampliamente usado en la modelización de las operaciones de destilación reactiva que lleva a la definición de las *variables de composición transformadas*, (2) la clásica formulación no-estequiométrica de los problemas de equilbrio químico, y (3) la transformación de Legendre completa del potencial de Gibbs con respecto a las variables de composición de los elementos. Estos tres métodos conducen al mismo resultado en la mayoría de los casos de interés práctico, es decir cuando los elementos se toman del conjunto de los componentes. El último, por su consistencia con otras formalizaciones de la Termodinámica, permite comprender mejor el significado de las variables de composición transformadas y de la función auxiliar del método de los multiplicadores de Lagrange. Las variables de composición de los elementos son las variables conjugadas de los potenciales de los elementos. La función auxiliar del método de los multiplicadores de Lagrange es la transformada de Legendre completa del potencial de Gibbs con respecto a las variables de composición de los elementos y su valor es cero en los estados de equilibrio.

***Palabras clave:*** **potencial de Gibbs; equilibrio químico; combinaciones lineales; multiplicadores de Lagrange; transformaciones de Legendre**

Recibido el día 7 de agosto de 2001 — Aceptado el día 19 de diciembre de 2001

*Actas Acad. Luv.* 2002, **1**, 23-36 — ftp.luventicus.org/trabajos/02AAL001ii.pdf

ISSN 1666-7581

## 1. INTRODUCCIÓN

En las mezclas reactivas, los cambios en las variables de composición no son independientes. Por ello, para sistemas cerrados en equilibrio químico, la expresión diferencial de la ecuación fundamental adopta una forma más simple que en el caso de los sistemas abiertos no reactivos (Luetich 2002). Se ha demostrado que esta simplificación se debe al hecho de que esas variables pueden ser convertidas en otras que no cambian cuando el equilibrio es desplazado modificando las variables de estado.

Un método algebraico para llevar a cabo esta transformación fue introducido por Barbosa y Doherty (1987) con el propósito de transferir a la destilación reactiva las técnicas de modelización de la destilación no-reactiva.

Pérez Cisneros y otros (1997) trataron los mismos sistemas por medio de la clásica formulación no-estequiométrica (Smith y Missen 1991), mostrando que este método hace posible el uso de variables de composición que no avanzan incluso en el caso de reacciones tales como las de esterificación, es decir cuando no todos los elementos existen libres en la mezcla.

Al mismo tiempo, Alberty (1997) presentó un método basado en el uso de transformaciones de Legendre para tratar los sistemas que contienen un componente cuyo potencial químico permanece constante. Su enfoque estaba basado en trabajos previos relacionados con la reducción del número de variables de composición en sistemas que contienen seudoisómeros (Alberty y Oppenheim 1990).

En este trabajo se demuestra que el uso de transformaciones completas de Legendre del potencial de Gibbs con respecto a las variables de composición de los elementos permite hacer una interpretación más profunda del sentido físico de las variables de composición transformadas (Luetich 1999) y de la función auxiliar del método de los multiplicadores de Lagrange (Luetich 2001).

En el desarrollo se hace una comparación de las tres técnicas, aplicándolas a la solución de un problema en el cual conducen al mismo resultado.

Este artículo es el segundo de un grupo de cuatro trabajos relacionados escritos para clarificar el concepto de *reversibilidad microscópica*. Con este objetivo, el

foco se pone aquí en la información contenida en las distintas formas de la ecuación fundamental para sistemas en equilibrio químico.

## 2. ESCRITURA DE LA EXPRESIÓN DEL POTENCIAL DE GIBBS

*PLANTEO DEL PROBLEMA*

Dado el sistema reactivo estudiado por Brandani y DiGiacomo (1984)

$$\begin{cases} \text{formaldehído} + \text{agua} \rightleftharpoons \text{metilenglicol} \\ \text{metilenglicol} \rightleftharpoons \text{agua} + \text{polioximetileno} \end{cases} \tag{2. 1}$$

se trata de hallar la expresión más simple para el potencial de Gibbs.

*SOLUCIONES*

### ■ COMBINACIONES LINEALES

Para simplificar la notación, se hará uso de componentes genéricos A, B, C, y D, en lugar del formaldehído, el agua, el metilenglicol y el polioximetileno, respectivamente.

$$\begin{cases} \mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} \\ 2\,\mathrm{C} \rightleftharpoons \mathrm{B} + \mathrm{D} \end{cases} \tag{2. 2}$$

En el equilibrio, el potencial de Gibbs del sistema (2. 2),

$$G = (\,\mu_\mathrm{A} \quad \mu_\mathrm{B} \quad \mu_\mathrm{C} \quad \mu_\mathrm{D}\,)(\,n_\mathrm{A} \quad n_\mathrm{B} \quad n_\mathrm{C} \quad n_\mathrm{D}\,)^\mathrm{T}, \tag{2. 3}$$

está sujeto a las restricciones

$$(\,\mu_\mathrm{A} \quad \mu_\mathrm{B} \quad \mu_\mathrm{C} \quad \mu_\mathrm{D}\,)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & -1 \\ -1 & 2 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = (\,0 \quad 0\,). \tag{2. 4}$$

(Esta propiedad justifica el uso del adjetivo "químico" para la magnitud $\mu$.)

Entonces, sólo dos potenciales químicos son independientes.

$$(\,\mu_\mathrm{A} \quad \mu_\mathrm{B}\,)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} + (\,\mu_\mathrm{C} \quad \mu_\mathrm{D}\,)\begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = (\,0 \quad 0\,) \tag{2. 5}$$

$$(\,\mu_\mathrm{C} \quad \mu_\mathrm{D}\,) = -(\,\mu_\mathrm{A} \quad \mu_\mathrm{B}\,)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}^{-1} \tag{2. 6}$$

C y D son los llamados *componentes de referencia* (Barbosa y Doherty 1987).

Por otro lado, asociando términos en la expresión matricial del potencial de Gibbs,

$$G = (\mu_A \quad \mu_B)(n_A \quad n_B)^T + (\mu_C \quad \mu_D)(n_C \quad n_D)^T. \tag{2.7}$$

El siguiente paso es el más importante debido a que, por medio de él, se eliminan dos variables:

$$G = (\mu_A \quad \mu_B)\begin{pmatrix} n_A + n_C + 2\,n_D \\ n_B + n_C + n_D \end{pmatrix}. \tag{2.8}$$

Esta relación permite definir las *variables de composición transformadas* ($\hat{n}$).

$$(\mu_A \quad \mu_B)\begin{pmatrix} \hat{n}_A \\ \hat{n}_B \end{pmatrix} \triangleq G \tag{2.9}$$

En el apéndice A se demuestra que este procedimiento es equivalente a eliminar los grados de avance de las dos reacciones.

## ■ MULTIPLICADORES DE LAGRANGE

El sistema puede ser visto como si estuviera constituido por los "elementos" A y B (aproximación física):

$$\begin{cases} A + B \rightleftharpoons AB \\ 2\,AB \rightleftharpoons B + A_2 B \end{cases} \tag{2.10}$$

Por lo tanto, se trata de minimizar la función

$$G = G(T, P, (n_A \quad n_B \quad n_C \quad n_D)), \tag{2.11}$$

sujeta a las condiciones

$$\begin{pmatrix} n_A^* \\ n_B^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \end{pmatrix}, \tag{2.12}$$

que definen las variables de composición $n_A^*$ y $n_B^*$. Estas variables surgen de inspeccionar la cantidad de átomos que conforman cada molécula.

El problema es el clásico problema de minimización con variables ligadas que Lagrange resolvió haciendo uso de *multiplicadores*.

Sea

$$\Phi = G - \left[ (\lambda_A \quad \lambda_B) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \end{pmatrix} \tag{2.13}$$

la función auxiliar correspondiente [el lagrangiano, $\Phi(\mathbf{n}, \lambda)$].

Sus derivadas con respecto a los números de moles son

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \Phi}{\partial n_A} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial n_B} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial n_C} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial n_D} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_A \\ \mu_B \\ \mu_C \\ \mu_D \end{pmatrix} - \left[ (\lambda_A \quad \lambda_B) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right]^T . \tag{2.14}$$

El producto de matrices debe ser transpuesto porque

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial n_A} \\ \frac{\partial}{\partial n_B} \\ \frac{\partial}{\partial n_C} \\ \frac{\partial}{\partial n_D} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} (1 \quad 0 \quad 0 \quad 0)^T \\ (0 \quad 1 \quad 0 \quad 0)^T \\ (0 \quad 0 \quad 1 \quad 0)^T \\ (0 \quad 0 \quad 0 \quad 1)^T \end{bmatrix} . \tag{2.15}$$

Estas derivadas se hacen nulas —llevando $G$ a su valor mínimo— cuando

$$\begin{pmatrix} \mu_A \\ \mu_B \\ \mu_C \\ \mu_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 1 & 1 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_A \\ \lambda_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_A \\ \lambda_B \\ \lambda_A + \lambda_B \\ 2\lambda_A + \lambda_B \end{pmatrix} . \tag{2.16}$$

Por lo tanto,

$$\text{mín}\, G = (n_A + n_C + 2n_D \quad n_B + n_C + n_D) \begin{pmatrix} \lambda_A \\ \lambda_B \end{pmatrix}; \tag{2.17}$$

$$(n^*_A \quad n^*_B) \begin{pmatrix} \lambda_A \\ \lambda_B \end{pmatrix} \triangleq \text{mín}\, G. \tag{2.18}$$

En el apéndice B se muestra la relación entre los dos métodos precedentes.

## ■ TRANSFORMADAS DE LEGENDRE

Para este sistema reactivo, el potencial de Gibbs es:

$$G = \begin{pmatrix} n_\mathrm{A} & n_\mathrm{B} & n_\mathrm{C} & n_\mathrm{D} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_\mathrm{A} \\ \mu_\mathrm{B} \\ \mu_\mathrm{C} \\ \mu_\mathrm{D} \end{pmatrix}. \tag{2.19}$$

A $T$ y $P$ constantes, la ecuación que determina el cambio $G$ con las variables de composición es:

$$(dG)_{TP} = \begin{pmatrix} \mu_\mathrm{A} & \mu_\mathrm{B} & \mu_\mathrm{C} & \mu_\mathrm{D} \end{pmatrix} d \begin{pmatrix} n_\mathrm{A} \\ n_\mathrm{B} \\ n_\mathrm{C} \\ n_\mathrm{D} \end{pmatrix}. \tag{2.20}$$

Por lo tanto, el problema consiste en encontrar el número mínimo de veces que el potencial de Gibbs debe ser transformado —cuando las variables estan ligadas por la estequiometría de las reacciones químicas— para obtener la transformada de Legendre completa. Pero este número es precisamente el número de elementos. En otras palabras, las variables que permanecen constantes durante una reacción son las variables de composición de los elementos. Por lo tanto, se debe hacer uso de la transformación (2. 12).

En este caso, la transformada de Legendre completa de $G$ es:

$$G - \begin{pmatrix} n^*_\mathrm{A} & n^*_\mathrm{B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \zeta_\mathrm{A} \\ \zeta_\mathrm{B} \end{pmatrix} \triangleq G^*_\mathrm{AB}. \tag{2.21}$$

[Aquí se introdujo un nuevo símbolo ($\zeta$) porque no se sabe todavía qué variables deben acompañar a las variables de composición transformadas. Las variables $\zeta$ son los *potenciales de los elementos*.]

Operando sobre las ecuaciones (2. 21) y (2. 12)

$$d\left(G - \begin{pmatrix} n^*_\mathrm{A} & n^*_\mathrm{B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \zeta_\mathrm{A} \\ \zeta_\mathrm{B} \end{pmatrix}\right) = 0; \tag{2.22}$$

$$( \mu_A - \zeta_A \quad \mu_B - \zeta_B \quad \mu_C - \zeta_A - \zeta_B \quad \mu_D - 2\zeta_A - \zeta_B )\, d \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \end{pmatrix} = 0. \qquad (2.23)$$

Dado que esta condición se debe cumplir cuando no todas las variaciones son nulas, es posible obtener las expresiones para los potenciales de los elementos y compuestos:

$$( \mu_A \quad \mu_B \quad \mu_C \quad \mu_D ) = ( \zeta_A \quad \zeta_B \quad \zeta_A + \zeta_B \quad 2\zeta_A + \zeta_B ). \qquad (2.24)$$

Por lo tanto,

$$G = ( n_A^* \quad n_B^* ) \begin{pmatrix} \mu_A \\ \mu_B \end{pmatrix}. \qquad (2.25)$$

Éste es el mismo resultado obtenido por el método de los multiplicadores de Lagrange. Nótese que este procedimiento —usando ecuaciones integrales— es el inverso del método de las combinaciones lineales (apéndice C).

De aquí en más, para completar la deducción, será conveniente hacer uso de la siguiente notación:

$$( \mu_A - \zeta_A \quad \mu_B - \zeta_B \quad \mu_C - \zeta_A - \zeta_B \quad \mu_D - 2\zeta_A - \zeta_B ) \triangleq ( \mu_A^* \quad \mu_B^* \quad \mu_C^* \quad \mu_D^* ), \qquad (2.26)$$

donde $\mu^*$ es potencial transformado.

Además, la transformación (2.21) define un potencial termodinámico cuya expresión, en términos de las variables originales y transformadas, es:

$$G_{AB}^* = ( 0 \quad 0 \quad \mu_C - \mu_A - \mu_B \quad \mu_D - 2\mu_A - \mu_B ) \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \end{pmatrix}; \qquad (2.27)$$

$$G_{AB}^* = ( 0 \quad 0 \quad \mu_C^* \quad \mu_D^* ) \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \end{pmatrix}. \qquad (2.28)$$

Este potencial se hace cero en los estados de equilibrio.

Entonces, la forma diferencial de esta función es:

$$(dG^*_{\mathrm{AB}})_{TP} \;=\; -(\,n^*_{\mathrm{A}} \quad n^*_{\mathrm{B}}\,)\begin{pmatrix} d\mu_{\mathrm{A}} \\ d\mu_{\mathrm{B}} \end{pmatrix}. \tag{2.29}$$

En la tabla 1 se muestran las fórmulas que relacionan los potenciales termodinámicos original y transformado y sus derivadas con las variables transformadas para los estados de equilibrio.

**Tabla 1**

Condiciones de equilibrio para el sistema $\begin{cases} \mathrm{A+B \rightleftharpoons C} \\ \mathrm{2\,C \rightleftharpoons B+D} \end{cases}$ en términos de los potenciales de Gibbs original y transformado

| | |
|---|---|
| $G \;=\; \text{mín}\, G \;=\; n^*_{\mathrm{A}}\,\mu_{\mathrm{A}} + n^*_{\mathrm{B}}\,\mu_{\mathrm{B}} \;\neq\; 0$ | $G^*_{\mathrm{AB}} \;=\; \text{mín}\, G^*_{\mathrm{AB}} \;=\; \mu^*_{\mathrm{C}}\, n_{\mathrm{C}} + \mu^*_{\mathrm{D}}\, n_{\mathrm{D}} \;=\; 0$ |
| $(dG)_{TP} \;=\; \mu_{\mathrm{A}}\, dn^*_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}\, dn^*_{\mathrm{B}} \;=\; 0$ | $(dG^*_{\mathrm{AB}})_{TP} \;=\; -n^*_{\mathrm{A}}\, d\mu_{\mathrm{A}} - n^*_{\mathrm{B}}\, d\mu_{\mathrm{B}} \;=\; 0$ |

Ambos potenciales ($G$ y $G^*_{\mathrm{AB}}$) tienen diferenciales nulos en los estados de equilibrio, pero sólo el potencial transformado es nulo. En el primer caso, el hecho de que el diferencial sea nulo se debe a la invariabilidad durante la reacción de las variables de composición transformadas. En el segundo caso, esto es así debido a que las variables transformadas están ligadas a los potenciales por una relación análoga a la *ecuación de Gibbs y Duhem*.

## ■ Generalización

La expresión general del potencial de Gibbs para sistemas en equilibrio químico es:

$$G \;=\; G\,(\mathbf{m},\, \mathbf{n}) = \mathbf{n}^{\mathrm{T}}\,\mu, \tag{2.30}$$

donde $\mathbf{m}$ es el vector de las variables de estado y $\mathbf{n}$ es el vector de las variables de composición.

$$\mathbf{m} = (T,\, P) \tag{2.31}$$

Las restricciones estequiométricas reducen el número de variables de composición:

$$\mathbf{C\,n} \;=\; \mathbf{n}^*. \tag{2.32}$$

$\mathbf{C}$ es la matriz de conservación de los elementos.

Las variables intensivas que acompañan a las variables de composición transformadas en la expresión abreviada del potencial de Gibbs pueden ser relacionadas con los potenciales químicos.

$$G = (\mathbf{n}^{*})^{\mathrm{T}} \zeta \tag{2.33}$$

$$\mu^{*} = \mu - \mathbf{C}^{\mathrm{T}} \zeta = 0 \tag{2.34}$$

Las formas diferencial e integral generales del potencial de Gibbs transformado son:

$$G^{*} = (\mu^{*})^{\mathrm{T}} \mathbf{n}; \tag{2.35}$$

$$(dG^{*})_{\mathbf{m}} = -(\mathbf{n}^{*})^{\mathrm{T}} d\zeta. \tag{2.36}$$

De las ecuaciones (2.34), se obtienen las componentes de $\zeta$. Cuando éstas se reemplazan en las ecuaciones (2.36), proporcionan la expresión de $dG^{*}$ en función de los potenciales químicos originales ($\mu$). La fórmula del potencial transformado resulta de las ecuaciones (2.34). Si ellas se reemplazan en la ecuación (2.35), se obtiene la forma integral de $G^{*}$.

De otro modo, agregando a la ecuación (2.23) la ecuación de Gibbs y Duhem,

$$(\mu^{*})^{\mathrm{T}} d\mathbf{n} + \mathbf{n}\, d\mu = 0; \tag{2.37}$$

$$[d\,(G - (\mathbf{n}^{*})^{\mathrm{T}} \zeta)]_{\mathbf{m}} = (dG^{*})_{\mathbf{m}} = -(\mathbf{n}^{*})^{\mathrm{T}} d\zeta. \tag{2.38}$$

Por lo tanto, se obtiene la ecuación:

$$(dG)_{\mathbf{m}} = \zeta^{\mathrm{T}} d\mathbf{n}^{*}, \tag{2.39}$$

cuya importancia se pone de manifiesto al resolver problemas de equilibrio químico en el marco de la aproximación física (Luetich 2002).

Las variables de composición transformadas son las variables conjugadas de los potenciales de los elementos (Luetich 2001).

La tabla 2 presenta un resumen de los tres métodos aplicados a la solución del problema planteado.

**Tabla 2**
Un problema, tres enfoques

| ELPROBLEMA | FORMAS ALTERNATIVAS |
| --- | --- |
| Dado el sistema reactivo $\begin{cases} A + B \rightleftharpoons C \\ 2\,C \rightleftharpoons B + D \end{cases}$ se trata de hallar la expresión más simple para el potencial de Gibbs . | Combinaciones lineales<br>Transformar el número de moles de C y D para expresarlos como combinaciones de los de A y B.<br>$G = n_A\,\mu_A + n_B\,\mu_B + n_C\,\mu_C + n_D\,\mu_D$<br>$\begin{cases} \mu_A + \mu_B - \mu_C = 0 \\ -\mu_B + 2\,\mu_C - \mu_D = 0 \end{cases}$<br>Multiplicadores de Lagrange<br>Usando las variables de composición de los elementos $n^*_A$ y $n^*_B$, obtener la expresión del mínimo de la función<br>$G = G(T, P, (\,n_A \;\; n_B \;\; n_C \;\; n_D\,))$.<br>Transformadas de Legendre<br>Encontrar las variables conjugadas de las variables de composición de los elementos para escribir la expresión diferencial de<br>$G = G(T, P, (\,n^*_A \;\; n^*_B\,))$. |

## 3. CONCLUSIONES

En el método introducido por Barbosa y Doherty (1987), las variables de composición surgen *después* de analizar la manera en que los potenciales químicos se combinan (condición de equilibrio). Por el contrario, en el método de los multipicadores de Lagrange y en el de las transformadas de Legendre, la elección de las variables que se usarán al describir la composición del sistema se hace *antes* de obtener las expresiones de los potenciales. Esto es lo que permite encontrar una expresión sencilla para la función termodinámica que define los estados de equilibrio en el caso de reacciones tales como las esterificaciones (Pérez Cisneros y otros 1997), es decir cuando los elementos están siempre combinados.

Cuando los "elementos" se eligen de tal manera que la información acerca de la composición del sistema no está codificada —es decir, cuando los elementos

coinciden con las especies de referencia del método de las combinaciones lineales— los resultados convergen y corresponden a la misma transformación de Legendre.

La ventaja de recurrir a las transformaciones de Legendre radica en el hecho de que, durante la demostración, el sentido físico de las variables permanece explícito. Esto permite hacer una interpretación de la función auxiliar de Lagrange, la cual tiene un significado físico claro: es la transformada de Legendre completa del potencial de Gibbs respecto de las variables de composición de los elementos, y su valor es cero para estados de equilibrio.

Las variables de composición transformadas son aquellas combinaciones lineales independientes de los grados de avance de las distintas reacciones. También son las variables conjugadas de los potenciales de los elementos. Dichos potenciales son: (1) las variables intensivas que acompañan a ciertas combinaciones lineales de los números de moles (apéndice A); (2) los multiplicadores de Lagrange, cuando se minimiza el potencial de Gibbs sujeto a restricciones estequiométricas; y (3) las variables conjugadas de las variables de composición de los elementos, cuando se obtiene la transformada de Legendre completa de $G$.

**AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo fue financiado por el Fondo para el Mejoramiento de la Calidad Universitaria (FOMEC), (Secretaría de Políticas Universitarias, Ministerio de Cultura y Educación de la Nación, República Argentina, Proyecto Nº 824), y por la Academia de Ciencias Luventicus.

## APÉNDICE A
*VARIABLES DE COMPOSICIÓN TRANSFORMADAS Y GRADOS DE AVANCE*

Tomando como base el sistema estudiado en la sección 2, aquí se demostrará que las variables de composición transformadas son las combinaciones lineales de las variables de composición independientes de los grados de avance.

Separando de las cantidades iniciales de B y C las que participan en cada reacción, obtenemos

$$\xi_1 = \frac{n_{\mathrm{C}}^1 - n_{\mathrm{C}}^{01}}{-1} = \frac{n_{\mathrm{A}} - n_{\mathrm{A}}^0}{1} = \frac{n_{\mathrm{B}}^1 - n_{\mathrm{B}}^{01}}{1};$$

$$n_{\mathrm{C}}^1 = n_{\mathrm{C}}^{01} - \xi_1;$$

$$n_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{A}}^{0} + \xi_1;$$

$$n_{\mathrm{B}}^{1} = n_{\mathrm{B}}^{01} + \xi_1;$$

$$\xi_2 = \frac{n_{\mathrm{B}}^{2} - n_{\mathrm{B}}^{02}}{-1} = \frac{n_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}^{0}}{-1} = \frac{n_{\mathrm{C}}^{2} - n_{\mathrm{C}}^{02}}{2};$$

$$n_{\mathrm{B}}^{2} = n_{\mathrm{B}}^{02} - \xi_2;$$

$$n_{\mathrm{D}} = n_{\mathrm{D}}^{0} - \xi_2;$$

$$n_{\mathrm{C}}^{2} = n_{\mathrm{C}}^{02} + 2\,\xi_2.$$

Y, eligiendo combinaciones lineales adecuadas de las variables de composición,

$$n_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{C}} + 2\,n_{\mathrm{D}} = n_{\mathrm{A}}^{0} + \xi_1 + n_{\mathrm{C}}^{01} - \xi_1 + n_{\mathrm{C}}^{02} + 2\,\xi_2 + 2\,(n_{\mathrm{D}}^{0} - \xi_2);$$

$$= n_{\mathrm{A}}^{0} + n_{\mathrm{C}}^{0} + 2\,n_{\mathrm{D}}^{0};$$

$$n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}} + n_{\mathrm{D}} = n_{\mathrm{B}}^{01} + \xi_1 + n_{\mathrm{B}}^{02} - \xi_2 + n_{\mathrm{C}}^{01} - \xi_1 + n_{\mathrm{C}}^{02} + 2\,\xi_2 + n_{\mathrm{D}}^{0} - \xi_2;$$

$$= n_{\mathrm{B}}^{0} + n_{\mathrm{C}}^{0} + n_{\mathrm{D}}^{0}.$$

A estas variables no corresponde ningún $\xi$: no avanzan.

Adviértase que el punto clave del razonamiento es la separación de las cantidades iniciales de B y C en dos partes cuyas extensiones *no* son arbitrarias.

## APÉNDICE B
*COMPARACIÓN DE DOS TRANSFORMACIONES*

Las transformaciones de las variables de composición en los métodos de los multiplicadores de Lagrange y de las transformadas de Legendre es *previa* a la aplicación de esos métodos y puede ser escrita como sigue:

$$\mathbf{C}\begin{pmatrix} n_{\mathrm{A}} \\ n_{\mathrm{B}} \\ n_{\mathrm{C}} \\ n_{\mathrm{D}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{\mathrm{A}}^{*} \\ n_{\mathrm{B}}^{*} \end{pmatrix}.$$

Por el contrario, la transformación correspondiente a la técnica de las combinaciones lineales es el *resultado* de la aplicación de esa técnica y se puede expresar como sigue:

$$\begin{pmatrix} n_{\mathrm{A}} \\ n_{\mathrm{B}} \end{pmatrix} - \mathbf{B}\begin{pmatrix} n_{\mathrm{C}} \\ n_{\mathrm{D}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{n}_{\mathrm{A}} \\ \hat{n}_{\mathrm{B}} \end{pmatrix}.$$

Los casos en que conducen al mismo resultado pueden ser hallados resolviendo la ecuación

$$\mathbf{C}\begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_C \\ n_D \end{pmatrix}.$$

Las componentes de **C** son:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -b_{11} & -b_{12} \\ 0 & 1 & -b_{21} & -b_{22} \end{pmatrix}.$$

Por lo tanto, las transformaciones llevan al mismo resultado cuando la matriz **C** puede ser dividida en una matriz diagonal y otra que es la opuesta de **B**, es decir, cuando los elementos se toman del conjunto de los componentes.

## APÉNDICE C
*FORMAS DIFERENCIAL E INTEGRAL EN LA TÉCNICA DE LAS TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE*

En la sección 2, el problema fue resuelto por medio del uso de transformaciones de Legendre, usando ecuaciones diferenciales. El mismo problema puede ser resuelto usando esas ecuaciones en su forma integral. En este caso, el método viene a ser el recíproco del introducido por Barbosa y Doherty (1987): dadas las ecuaciones para obtener $\mathbf{n}^*$ a partir de $\mathbf{n}$, el objetivo es hallar la relación entre $\boldsymbol{\zeta}$ y $\boldsymbol{\mu}$.

$$G - \left[ \begin{pmatrix} \zeta_A & \zeta_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} \mu_A - \zeta_A & \mu_B - \zeta_B & \mu_C - \zeta_A - \zeta_B & \mu_D - 2\,\zeta_A - \zeta_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \end{pmatrix} = 0$$

Esta condición debe ser cumplida cuando no todos los números de moles son nulos (solución trivial),

$$\begin{pmatrix} \mu_A & \mu_B & \mu_C & \mu_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \zeta_A & \zeta_B & \zeta_A + \zeta_B & 2\,\zeta_A + \zeta_B \end{pmatrix}.$$

## REFERENCIAS

Alberty, R. A. e I. Oppenheim 1988 Fundamental equation for systems in chemical equilibrium. *J. Chem. Phys.* **89**, 3689-3693.

Alberty, R. A. 1997 Legendre transforms in chemical thermodynamics. *J. Chem. Thermodynamic*s **29**, 501-516.

Barbosa, D. e M. F. Doherty 1987 A new set of composition variables for the representation of reactive phase diagrams. *Proc. R. Soc. Lond.* A **413**, 459-464.

Brandani, V. y G. DiGiacomo 1984 Thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium data for the water-formaldehyde system. *Ind. Engng Chem. Fundam.* **23**, 126.

Luetich, J. J. 1999 *La elección de las variables que definen la composición de los sistemas en equilibrio químico chemical equilibrium*. Resúmenes del 3er. Encuentro de Jóvenes Investigadores, UNL, Santa Fe, Argentina.

Luetich, J. J. 2001 *Aportes a la Termodinámica de la Destilación Reactiva*. tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

Luetich, J. J. 2002 I. La ecuación fundamental de los sistemas multifásicos en equilibrio químico en el marco de la aproximación física. *Actas Acad. Luv.* **1**, 1-22.

Pérez Cisneros, E. S., R. Gani y M. L. Michelsen 1997 Reactive separation systems—I. Computation of physical and chemical equilibrium. *Chem. Engng Sci.*, **52**, 527-543.

Smith, W. R. y R. W. Missen 1991 *Chemical Reactions Equilibrium Analysis.*, págs. 46-48, Malabar: Krieger Publishing Company.